

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25. 3. 2004

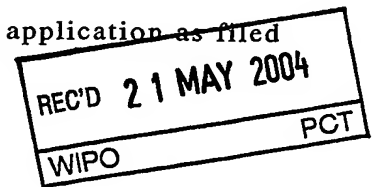
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 2 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 8 4 6 4 4
[ST. 10/C]: [J. P 2 0 0 3 - 0 8 4 6 4 4]

出 願 人
Applicant(s): 東レ株式会社

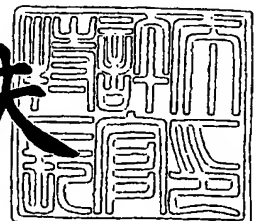


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 4 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 26Z00510-A

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D01F 3/22

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 磯井 伸也

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 井上 幹夫

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 千田 崇史

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 榊原 定征

【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 炭素繊維シートの製造方法****【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 前駆体繊維シートを加熱炉中を連続的に搬送しながら焼成して、厚さが $0.1 \sim 0.25 \text{ mm}$ 、かさ密度が $0.3 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ の炭素繊維シートを製造する方法において、焼成前の前駆体繊維シートを、間欠的に搬送しながら互いに平行な熱板で連続加熱加圧することを特徴とする炭素繊維シートの製造方法。

【請求項 2】 互いに平行な熱板の搬送方向の有効加圧長を L_P 、間欠的に搬送する際の前駆体繊維シートの送り量を L_F とするとき、 L_F/L_P が $0.1 \sim 0.98$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の炭素繊維シートの製造方法。

【請求項 3】 互いに平行な熱板の温度が $140 \sim 300^\circ\text{C}$ 、加圧力が $0.1 \sim 40 \text{ MPa}$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の炭素繊維シートの製造方法。

【請求項 4】 互いに平行な熱板で連続加熱加圧する前に、少なくとも一組以上のカレンダーロールによって予備加熱加圧することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の炭素繊維シートの製造方法。

【請求項 5】 前駆体繊維シートとして、耐炎化繊維布帛を用いることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の炭素繊維シートの製造方法。

【請求項 6】 耐炎化繊維布帛として、織物、不織布または紙を用いることを特徴とする請求項 5 に記載の炭素繊維シートの製造方法。

【請求項 7】 前駆体繊維シートとして、炭素繊維をバイндаで結着してなる紙を用いることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の炭素繊維シートの製造方法。

【請求項 8】 樹脂を含浸した前駆体繊維シートを用いることを特徴とする請求項 5～7 のいずれかに記載の炭素繊維シートの製造方法。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれかに記載の方法によって製造されてなることを特徴とする炭素繊維シート。

【請求項 10】 請求項 1～8 のいずれかに記載の方法によって製造されてなる

ことを特徴とする固体高分子型燃料電池用ガス拡散層。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭素繊維の織物、不織布、紙等のシートを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

炭素繊維の織物、不織布、紙等のシートは、CFRP（炭素繊維強化プラスチック）の成形や、コンクリート構造物の補修・補強や、電波吸収体、燃料電池の電極等、多種多様な用途に利用されている。

【0003】

ところで、炭素繊維は、よく知られているように、たとえばアクリル繊維等の原料繊維（プリカーサ）を200～400℃程度の比較的低温の酸化性雰囲気中で焼成して耐炎化した後（耐炎化繊維とした後）、1,000℃以上の高温の不活性雰囲気中で焼成して炭化することによって作られている。炭素繊維シートは、そのようにして作られた炭素繊維を織糸として製織あるいは不織布化すればよいのであるが、炭素繊維は脆く、また、毛羽立ちやすいので、製織や不織布化操作はなかなか難しい。また、原料繊維や耐炎化繊維を1本1本焼成するのは非効率でもあるので、原料繊維や耐炎化繊維をあらかじめ織物や不織布としておき、それを焼成して炭素繊維シートとすることも行われている（たとえば、特許文献1参照）。

【0004】

しかるに、原料繊維を糸条かさ密度の高い織物や不織布の形態で耐炎化処理に供すると、耐炎化処理は発熱反応を伴う処理であることから織物あるいは不織布に蓄熱が起り、安定した温度制御が極めて難しくなって得られる炭素繊維シートに品質のむらが起きやすい。また、耐炎化織物や不織布を炭化処理する場合、これらの耐炎化繊維布帛は炭化収縮をすることからポーラス状となりやすく、用途によっては性能が十分に発揮できない場合がある。たとえば、それを固体高分子型燃料電池の電極基材（以下ガス拡散層）として用いた場合、圧縮率や圧縮残

留歪みといった圧縮特性の悪化、あるいは気体透過抵抗の低下などにより、電池特性を大きく低下させてしまう。そのため、前駆体繊維シートである耐炎化繊維布帛を焼成前に緻密化するのが好ましいとされているが（たとえば、特許文献2参照）、連続シートを効率良く緻密化する具体的な手段は提案されておらず、ホットプレスやカレンダーロールによる圧縮処理が示されるにとどまっている。さらに、特許文献2の方法では、炭素繊維シートの厚さは0.15～10mmが好ましいとされており、ホットプレスの場合10～100（より好ましくは15～90）MPaの圧力を必要とする。そのため、1回のプレスで1m²の圧縮処理を行おうとすると、10⁷～10⁸N（約10³～10⁴tf）の加圧力が必要となり、大規模なプレスシステムを用いるか、生産効率を落とし1回当たりの処理面積を小さくする必要があるが生じる。また、カレンダーロールによる圧縮処理は、局所的な圧縮力が働くため単繊維の破壊あるいは扁平化が生じ、焼成後の炭素繊維シートが脆くなりやすいという問題がある。

【0005】

【特許文献1】

特公昭61-11323号公報

【0006】

【特許文献2】

特開2002-194650号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来の技術の上述した問題点を解決し、圧縮特性の悪化や気体透過抵抗の低下を抑制できる緻密な炭素繊維シートの製造方法を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は、以下の構成を採用する。すなわち、

（1）前駆体繊維シートを加熱炉中を連続的に搬送しながら焼成して、厚さが0.1～0.25mm、かさ密度が0.3～0.7g/cm³の炭素繊維シート

を製造する方法において、焼成前の前駆体繊維シートを、間欠的に搬送しながら互いに平行な熱板で連続加熱加圧することを特徴とする炭素繊維シートの製造方法。

【0009】

(2) 互いに平行な熱板の搬送方向の有効加圧長を L_P 、間欠的に搬送する際の前駆体繊維シートの送り量を L_F とするとき、 L_F/L_P が $0.1 \sim 0.98$ であることを特徴とする前記 (1) に記載の炭素繊維シートの製造方法。

【0010】

(3) 互いに平行な熱板の温度が $140 \sim 300^\circ\text{C}$ 、加圧力が $0.1 \sim 40 \text{ MPa}$ であることを特徴とする前記 (1) または (2) のいずれかに記載の炭素繊維シートの製造方法。

【0011】

(4) 互いに平行な熱板で連続加熱加圧する前に、少なくとも一組以上のカレンダーロールによって予備加熱加圧することを特徴とする前記 (1) ～ (3) のいずれかに記載の炭素繊維シートの製造方法。

【0012】

(5) 前駆体繊維シートとして、耐炎化繊維布帛を用いることを特徴とする前記 (1) ～ (4) のいずれかに記載の炭素繊維シートの製造方法。

【0013】

(6) 耐炎化繊維布帛として、織物、不織布または紙を用いることを特徴とする前記 (5) に記載の炭素繊維シートの製造方法。

【0014】

(7) 前駆体繊維シートとして、炭素繊維をバインダで結着してなる紙を用いることを特徴とする前記 (1) ～ (4) のいずれかに記載の炭素繊維シートの製造方法。

【0015】

(8) 樹脂を含浸した前駆体繊維シートを用いることを特徴とする前記 (5) ～ (7) のいずれかに記載の炭素繊維シートの製造方法。

【0016】

(9) 前記(1)～(8)のいずれかに記載の方法によって製造されてなることを特徴とする炭素繊維シート。

【0017】

(10) 前記(1)～(8)のいずれかに記載の方法によって製造されてなることを特徴とする固体高分子型燃料電池用ガス拡散層。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明の炭素繊維の製造方法は、前記したように、前駆体繊維シートを加熱炉中を連続的に搬送しながら焼成して、厚さが0.1～0.25mm、かさ密度が0.3～0.7g/cm³の炭素繊維シートを製造する方法において、焼成前の前駆体繊維シートを、間欠的に搬送しながら互いに平行な熱板で連続加熱加圧することを特徴とするものである。

【0019】

前駆体繊維シートを間欠的に搬送しながら、すなわち、前駆体繊維シートの加圧と送りを交互に繰り返しながら、加熱加圧処理するのは、搬送方向に連続体である長尺の前駆体繊維シートを、枚葉状にすることなく連続的に緻密化するためである。

【0020】

この際、搬送方向の有効加圧長を L_p 、間欠的に搬送する際の前駆体繊維シートの送り量を L_f とすると、 L_f/L_p は、0.1～0.98が好ましく、より好ましくは0.15～0.45である。 L_f/L_p が小さいと、加熱加圧による緻密化効果をより平均化することができるが、処理時間における、プレスの開閉、前駆体繊維シートの送りに要する時間比率が増大し生産効率が悪くなる。また、 L_f/L_p が0.98を越えると、送り量の誤差などによって L_f/L_p が1を越えた場合に加圧されない部分ができ問題となる。

【0021】

ここで、有効加圧長とは、前駆体繊維シートが熱板と接し、加熱加圧される部分の長さをいう。また、送り量とは、プレスを開いた際に搬送方向に送り出す（または引き取る）前駆体繊維シートの1回当たりの搬送量をいう。

【0 0 2 2】

互いに平行な熱板での加熱加圧条件は、用いる前駆体繊維シートの組成により異なるが、例えば前駆体繊維シートとして、アクリル耐炎化繊維布帛を用いた場合、温度 1 4 0 ~ 3 0 0 ℃、面圧 0 . 1 ~ 4 0 MP a で 0 . 2 ~ 1 5 分加熱加圧すればよい。

【0 0 2 3】

互いに平行な熱板とは、少なくともその 5 0 % 以上の面積において、平行度が 1 mm 以下であるものをいう。平行度は、熱板上に配した鉛片を加熱加圧変形させ、変形後の鉛片の厚さの最大値と最小値の差とする。また、両方の熱板の材質は同じであっても良いが、違うものを用いることもできる。例えば、片方の熱板をステンレス製とし、もう片方の熱板をシリコンゴム製としてもよい。

【0 0 2 4】

より好ましい処理温度は 1 6 0 ~ 3 0 0 ℃、さらに好ましくは 1 7 0 ~ 2 3 0 ℃である。温度が低すぎる場合、加熱加圧による前駆体繊維シートの緻密化効果が不十分で、特に 1 4 0 ℃未満ではその効果が小さい。温度が高すぎる場合、空気中では前駆体繊維シートであるアクリル耐炎化繊維布帛の酸化が進行し、強度低下などの問題を起こす。さらに高温のため設備維持や工程管理が難しくなる。

【0 0 2 5】

面圧は、好ましくは 2 ~ 2 5 MP a、より好ましくは 3 ~ 1 5 MP a、さらに好ましくは 4 ~ 8 MP a である。圧力が低いと前駆体繊維シートの緻密化効果が不十分である。圧力が高いと前駆体繊維シートを曲げたときに繊維の座屈ないしは繊維間の剥離によると思われる線状の模様が発生する他、焼成後の炭素繊維シートの気体透過性が低下して燃料電池のガス拡散層として良好な特性を発揮できなくなる。また、加圧面であるプレス面や離型紙に接着する等の問題が起こる。さらに、プレス設備も 2 5 MP a で 1 m²を加圧するためには 2 5 5 0 t f の加圧力が必要となり、大規模なプレスシステムを用いるか、生産効率を落とし 1 回当たりの処理面積を小さくする必要が生じる。

【0 0 2 6】

加熱加圧時間は好ましくは 1 . 5 ~ 1 0 分、さらに好ましくは 3 . 5 ~ 6 分

ある。加熱加圧時間が短いと加熱加圧による緻密化効果が十分得られない。また、6分を超える加熱加圧を行っても、それ以上の緻密化効果の増大はあまり期待できない。

【0027】

また、熱板での加熱加圧前に、カレンダーロールによる予備圧縮処理を行うと、熱板での加圧力を低減させても同様の緻密化効果を得ることができ、プレス設備の簡素化あるいは1回当たりの処理面積の増大が可能となるため好ましい。

【0028】

この場合、処理温度は、カレンダーロール、熱板での加圧共に前述の通りであるが、カレンダーロールにおける加圧力は、 $5 \sim 200 \text{ kN/m}$ が好ましく、より好ましくは $10 \sim 100 \text{ kN/m}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 70 \text{ kN/m}$ である。圧力が低いと加圧による前駆体繊維シートの緻密化効果が不十分であり、圧力が高いと、カレンダーロールでは局所的な圧縮力が働くため単繊維の破壊あるいは扁平化が生じ、焼成後の炭素繊維シートが脆くなる。熱板による加圧力はカレンダーロールを併用することにより低減させることができ、好ましくは $0.2 \sim 8 \text{ MPa}$ 、より好ましくは $0.3 \sim 2 \text{ MPa}$ である。圧力が低過ぎると前駆体繊維シートの緻密化効果が不十分である。圧力が高すぎると焼成後の炭素繊維シートの気体透過性が低下して燃料電池のガス拡散層として十分な特性が発揮できなくなる。さらに、高圧となるほど大規模なプレスシステムを用いるか、生産効率を落とし1回当たりの処理面積を小さくする必要が生じる。

【0029】

このように焼成前の前駆体繊維シートを、間欠的に搬送しながら互いに平行な熱板で連続加熱加圧することで、いままで好ましいとされてきたが具体的な手段がなかった焼成前の連続緻密化を可能とすることができる。

【0030】

前駆体繊維としては、アクリル繊維を耐炎化してなるアクリル耐炎化繊維、レーヨン繊維、フェノール繊維、不融化ピッチ繊維等を単独あるいは組み合わせて用いることができるが、特に、強度や弾性率といった諸特性に優れた炭素繊維、ひいては炭素繊維シートが得られるアクリル耐炎化繊維であるのが好ましい。

【0031】

そのような前駆体繊維からなるシートとしては、織物、不織布、紙等の耐炎化繊維布帛を用いることができる。さらに、前駆体繊維シートとしては、炭素繊維のチョップド系（短繊維）等をフェノール樹脂、PVA樹脂等のバインダで結着してなる紙を用いることもできる。

【0032】

これらの前駆体繊維シートには、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂等の熱硬化性樹脂や、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂等の熱可塑性樹脂が含浸、あるいは繊維状のものとして含まれていてもよい。その場合、樹脂は未硬化または未固化の状態であってもよいが、未硬化または未固化の場合は本発明の圧縮処理と同時に硬化または固化させておくのが好ましい。含浸、あるいは繊維状のものとして含む樹脂が未硬化または未固化の場合には、本発明の互いに平行な熱板での加熱加圧における面圧は、加熱加圧中の樹脂流出を防ぐため、好ましくは0.1～3MPa、より好ましくは0.2～1.5MPaである。

【0033】

以下、図面に示す実施例に基づいて本発明をさらに説明する。

【0034】

図1～図3は、本発明の方法を実施している一例を示すもので、カレンダーロールによる予備圧縮工程（図1）、互いに平行な熱板による圧縮行程（図2）、前炭化炉、炭化炉による炭化工程（図3）から構成される。

【0035】

（予備圧縮工程）

巻出し機2から巻き出された前駆体繊維シート1は、カレンダーロール3によって予備圧縮された後、巻取り機4で必要長ロール状に巻取られた後、次工程である圧縮工程に送られる。

【0036】

（圧縮行程）

巻出し機6から巻き出された予備圧縮処理された前駆体繊維シート5は、互い

に平行な熱板 7 を有するホットプレス 8 に導入される。熱板 7 は 140～300℃に保たれていて、予備圧縮処理された前駆体繊維シート 5 はホットプレス 8 で加圧されている間に圧縮処理（緻密化）される。所定時間圧縮処理された後、ホットプレス 8 は開放され、その間に巻取り機 9 によって圧縮処理された前駆体繊維シートが巻取られると同時に、巻出し機 6 から新たな予備圧縮処理された前駆体繊維シート 5 が巻き出される。圧縮処理（緻密化）、開放（巻取り、巻出し）を交互に行い、巻取り機 9 での巻取り長が必要長に達した後、次工程である炭化工程に送られる。

【0037】

（炭化工程）

圧縮処理された前駆体繊維シート 10 は、巻出し機 11 から巻き出された後、搬送ロール 12 によって運ばれ、無端コンベヤベルト 13 によって加熱炉 14 内に導入される。加熱炉 14 内は、300～1,200℃程度の不活性ガス雰囲気下に保たれていて、圧縮処理された前駆体繊維シート 10 は、無端コンベヤベルト 13 によって無緊張下に搬送されている間に前炭化处理される。

【0038】

前炭化处理された前駆体繊維シートは、次いで搬送ロール 15、無端コンベヤベルト 17 によって次の加熱炉 17 内に導入される。加熱炉 17 も加熱炉 14 と同様に構成されているが、雰囲気は 1,200～3,000℃程度の不活性ガス雰囲気下に保たれていて、前炭化处理された前駆体繊維シート 10 は、無端コンベヤベルト 17 によって無緊張下に搬送されている間に炭化处理され、炭素繊維シート 18 となる。炭素繊維シート 18 は、搬送ロール 19 によって、たとえば巻取り機 20 に搬送される。

【0039】

上記においては、カレンダーロールでの予備圧縮工程、互いに平行な熱板での圧縮行程、前炭化炉、炭化炉での炭化工程をそれぞれ独立して行っているが、これは、各工程を独立させることによって、それぞれの工程に適した加工速度で処理を行うことができ、設備規模の最適化が行いやすくなるためである。しかしながら本発明はこれに限られたものではなく、それぞれの工程で巻取らずに連続し

て行ってもよい。さらにカレンダーロールによる予備圧縮工程は、たとえば織物や不織布、紙である前駆体繊維シートの場合は、製織、不織布化、抄紙工程で行っても良い。

【0040】

本発明は、厚さが0.1～0.25mm、かさ密度が0.3～0.7g/cm³程度の比較的薄い炭素繊維シートを得る場合に特に好適である。また、本発明により得られる炭素繊維シートは、上述したようないろいろな用途に用いることができるが、圧縮率や圧縮残留歪みなどの圧縮特性や気体透過性が電池特性に大きな影響を与える固体高分子型燃料電池のガス拡散層として特に好適である。

【0041】

炭素繊維シートの厚さは、炭素繊維シートを平滑な台上に置き、直径5mmの円形平面圧子を有するマイクロメーターを用い、面圧0.15MPa付与時の厚さを測定する。測定数は5とし、その平均値を厚さとする。

【0042】

かさ密度は、0.01m² (100cm²) に切り出した炭素繊維シートの重さを、その切り出した面積および上記方法で測定された厚さで割って算出する。その際、炭素繊維シートの重さはJIS L 0105に記載の「標準状態」に準じて測定する。測定数は5とし、その平均値をかさ密度とする。

【0043】

なお、上記厚さおよびかさ密度の測定における試験片の採取方法は、JIS L 0105に記載の「試料及び試験片の採取及び準備」に基づいて測定したものである。

【0044】

【実施例】

以下、実施例および比較例を記載する。なお、実施例および比較例に記載したデータは、次の方法を用いて測定した。

【0045】

(圧縮による厚み変化)

平滑な台上に炭素繊維シートを置き、直径5mmの円形平面圧子を有するマイ

クロメーターを用い、面圧 0.15 MPa 付与時の厚さを測定、さらに荷重を増やして面圧 1.0 MPa 付与時の厚さを測定、面圧 0.15 MPa と面圧 1.0 MPa での厚さの差を圧縮による厚み変化とした。圧縮による厚み変化は、固体高分子型燃料電池用ガス拡散層の圧縮特性を示す一指標で、小さいほど優れており、0.15 mm 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.10 mm 以下、さらに好ましくは 0.08 mm 以下である。圧縮による厚み変化が大きいと不織布表面へのカーボン層の塗布が難しくなる。さらに、燃料電池の電極拡散層に用いた際にセパレータのガス流路を埋めてしまう、燃料電池の厚みが一定になりにくく燃料電池の締め付け圧が経時的に低下する等の問題を引き起こしてしまう。

【0046】

(引張強さ)

幅 15 mm の炭素繊維シートを、スパン長 30 mm でオートグラフ AG-10TA (島津製作所社製) に取り付けした引張試験治具で把持し、速度 2~4 mm/分で破断するまで引張り、最大荷重を幅で割って算出した。引張強さは、固体高分子型燃料電池用ガス拡散層の機械的性質を示す一指標で、引張強さが低いと炭素繊維シートにカーボン層塗布や触媒層や電解質膜との接合等の高次加工を行う際の張力で壊れてしまうため 0.7 kN/m 以上であることが好ましく、より好ましくは 1.0 kN/m 以上、さらに好ましくは 1.2 kN/m 以上である。引張強さは少なくとも 1 方向が上記値を満たしていれば良く、連続した長尺の不織布の場合、長手方向の引張強さが上記値を満たしていればよい。

【0047】

(空気透過時の差圧)

炭素繊維シートの厚さ方向に $14 \text{ cm}^3 / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec}) = 14 \text{ cm} / \text{sec}$ の空気を透過させたときの、炭素繊維シートを挟んで空気の上流側と下流側の圧力差を差圧として測定した。空気透過時の差圧は、固体高分子型燃料電池用ガス拡散層の気体透過性を示す一指標で、10~100 Pa であることが好ましく、より好ましくは 20~80 Pa、さらに好ましくは 30~70 Pa である。差圧が大き過ぎる場合、すなわち気体透過抵抗が大き過ぎる場合、空気や水素およ

び水の透過性が低く、水詰まりも起こりやすいため電池電圧が低くなる。差圧が小さ過ぎる場合、すなわち気体透過抵抗が小さ過ぎる場合、水分が乾燥しやすく、膜が乾燥して、電気抵抗が高くなり電池電圧が低くなる。

【0048】

(燃料電池電圧)

炭素繊維シートをPTFE水性ディスパーションに浸漬後引き上げて乾燥して、PTFEを20%付着させ、その炭素繊維シート上にカーボンブラックとPTFEの混合物を塗布し380℃で熱処理してカーボン層付き炭素繊維シートを作成した。カーボンブラックとPTFE混合物の比率は8:2、付着量は約2mg/cm²である。一方、Nafion112 (E. I. du Pont de Nemours and Company製)の両面に触媒である白金担持カーボンとNafionの混合物を付着させた膜-触媒シートを用意した。触媒である白金の担持量は約0.5mg/cm²である。膜-触媒シートをカーボン層を内側に向けた2枚のカーボン層付き不織布で挟んで130℃、3MPaで加熱加圧して一体化し、膜-電極接合体(MEA)を得た。このMEAを溝付きセパレータに挟んで常法により電池特性を測定した。電池温度は70℃、水素ガス加湿温度は80℃、空気ガス加湿温度は60℃で、ガス圧力は大気圧である。0.7A/cm²における水素利用率は70%、空気利用率は40%である。電圧は高い方が優れている。

【0049】

(実施例1~2)

前駆体繊維シートとして、比重1.41g/cm³のアクリル耐炎化繊維を撚縮処理後51mmにカットし、カード加工後、水流交絡により、幅600mm、長さ150mのアクリル耐炎化繊維不織布を得た。アクリル耐炎化繊維不織布の目付は130g/m²であった。

【0050】

このアクリル耐炎化繊維不織布を温度200℃、線圧49kN/m、速度2m/分でカレンダーロール3で予備圧縮した。さらに株式会社カワジリ社製100tプレス8に熱板7が互いに平行となるようセットし、熱板温度230℃、面圧

0.39および4.9MPaの2水準で、プレスの開閉を繰り返しながら前駆体繊維シートを間欠的に搬送しつつ、同じ箇所がのべ5分間加熱加圧されるよう圧縮処理した。この際、熱板の有効加圧長 L_P は300mmで、間欠的に搬送する際の前駆体繊維シートの送り量 L_F を60mmとし、 $L_F/L_P=0.2$ とした。すなわち、1分間の加熱加圧、型開き、前駆体繊維シートの送り(60mm)、を繰り返すことによって圧縮処理を行った。

【0051】

こうして得られた圧縮処理された前駆体繊維シートに、図3に示すように加熱炉14と加熱炉17とを直列に配置し、窒素ガス雰囲気中にて最高温度が650℃の前炭化处理と最高温度が1,950℃の炭化处理とを施し(2段階焼成)、炭素繊維シートたる炭素繊維不織布を得た。加熱炉14と加熱炉17の有効炉長はいずれも3mで、加熱炉14での前炭化处理における前駆体繊維シートの搬送のための無端コンベヤベルト13には、SUS310S製の通気性を有するコンパウンドバランスドベルトを用い、加熱炉17での炭化处理における前駆体繊維シートの搬送のための無端コンベヤベルト16には、厚み方向に通気性を有する炭素繊維織物ベルトを用いた。また、搬送速度は0.2m/分とし、搬送ロール12、搬送ロール15、搬送ロール19を制御して、無端コンベヤベルト13、16上に前駆体繊維シートを載せる際に前駆体繊維シートと無端コンベヤベルトとの間で滑りを生じないようにした。

【0052】

得られた炭素繊維シートの厚さ、かさ密度、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、燃料電池電圧を表1に示す。

【0053】

以上の結果は、本発明によれば、固体高分子型燃料電池の電池特性の低下を招くような、圧縮特性の悪化や気体透過抵抗の低下を抑制できる緻密な炭素繊維シートを得ることができることを示している。

【0054】

(実施例3～4)

カレンダーロールによる予備圧縮をせず、互いに平行な熱板での加圧力を4.

9、9. 8 MPa とした以外は実施例 1 と同様の方法で炭素繊維シートを得た。得られた炭素繊維シートの厚さ、かさ密度、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、燃料電池電圧を表 1 に示す。

【0055】

(比較例 1)

カレンダーロールによる予備圧縮および、互いに平行な熱板での圧縮を行わない以外は実施例 1 と同様の方法で炭素繊維シートを得た。得られた炭素繊維シートの厚さ、かさ密度、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、燃料電池電圧を表 1 に示す。

【0056】

(比較例 2)

カレンダーロールによる予備圧縮をせず、互いに平行な熱板での加圧力を 19.6 MPa とした以外は実施例 1 と同様の方法で炭素繊維シートを得た。なお、この際、加圧力を確保するため、熱板の有効加圧長 L_P を 80 mm とし、間欠的に搬送する際の前駆体繊維シートの送り量 L_F を 16 mm とし、 $L_F/L_P = 0.2$ とした。得られた炭素繊維シートの厚さ、かさ密度、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、燃料電池電圧を表 1 に示す。

【0057】

(比較例 3)

カレンダーロールによる予備圧縮を、温度 200℃、線圧は 392 kN/m、速度 2 m/分とし、互いに平行な熱板での加熱加圧処理を行わなかった。以下、実施例 1 と同様の方法で炭素繊維シートを得た。得られた炭素繊維シートの厚さ、かさ密度、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、燃料電池電圧を表 1 に示す。

【0058】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
厚さ(mm)	0.16	0.13	0.16	0.13	0.42	0.10	0.11
かさ密度(g/cm ³)	0.49	0.59	0.48	0.60	0.18	0.72	0.75
予備圧縮	温度(°C)	200	無し	無し	無し	無し	200
	線圧(kN/m)	49					392
圧縮	温度(°C)	230	230	230	無し	230	無し
	面圧(MPa)	0.39	4.9	9.8		19.6	
圧縮による厚み変化(mm)	0.03	0.02	0.03	0.02	0.19	0.01	0.04
引張強さ(kgf/10mm)	0.77	0.80	0.77	1.01	0.50	1.23	0.59
空気透過時の差圧(Pa)	44.1	51.0	35.3	59.8	11.8	101	118
燃料電池電圧(V)	0.47		0.47	0.47		0.24	

【0059】

【発明の効果】

本発明は、前駆体繊維シートを加熱炉中を連続的に搬送しながら焼成して炭素繊維シートを製造する方法において、焼成前の前駆体繊維シートを、間欠的に搬送しながら互いに平行な熱板で連続加熱加圧するので、実施例と比較例との対比からも明らかなように、圧縮特性の悪化や気体透過抵抗の低下を抑制できる緻密な炭素繊維シートを連続的に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施に用いる炭素繊維シートの製造工程の一形態における予備圧縮工程を示す概略縦断面図である。

【図2】本発明の実施に用いる炭素繊維シートの製造工程の一形態における圧縮工程を示す概略縦断面図である。

【図3】本発明の実施に用いる炭素繊維シートの製造工程の一形態における焼成工程を示す概略縦断面図である。

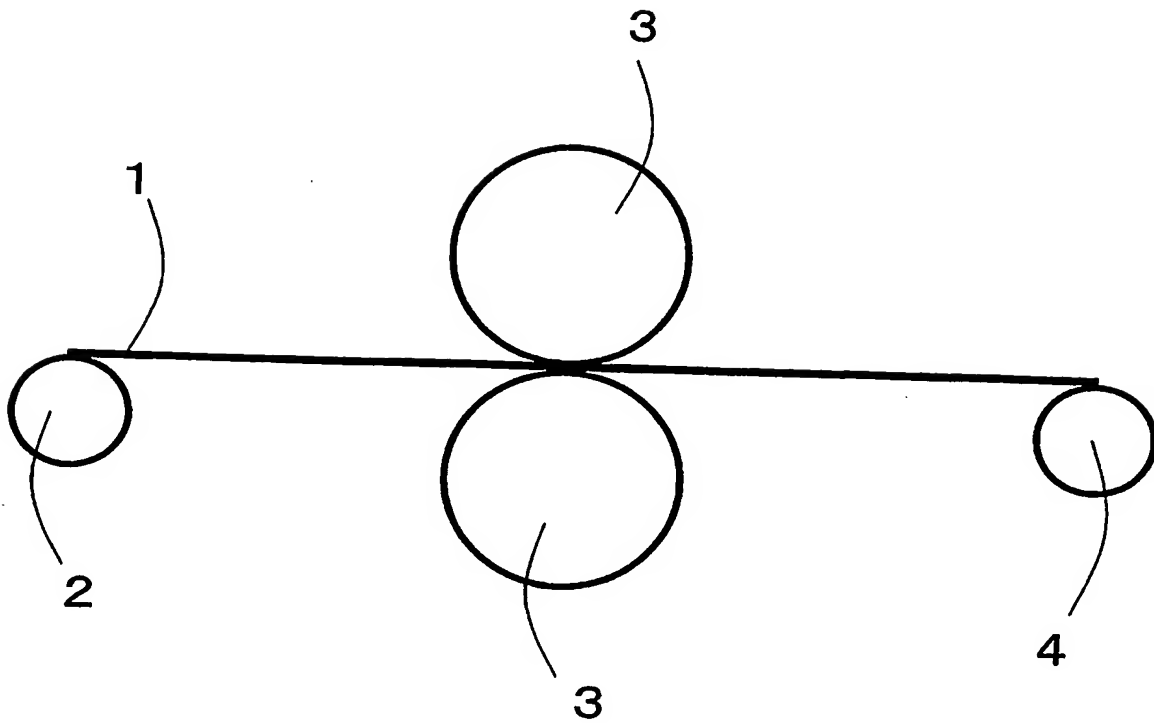
【符号の説明】

- 1：前駆体繊維シート
- 2：巻出し機
- 3：カレンダーロール
- 4：巻取り機
- 5：予備圧縮処理された前駆体繊維シート
- 6：巻出し機
- 7：熱板
- 8：ホットプレス
- 9：巻取り機
- 10：圧縮処理された前駆体繊維シート
- 11：巻出し機
- 12：搬送ロール
- 13：無端コンベヤベルト
- 14：前炭化処理用加熱炉
- 15：搬送ロール

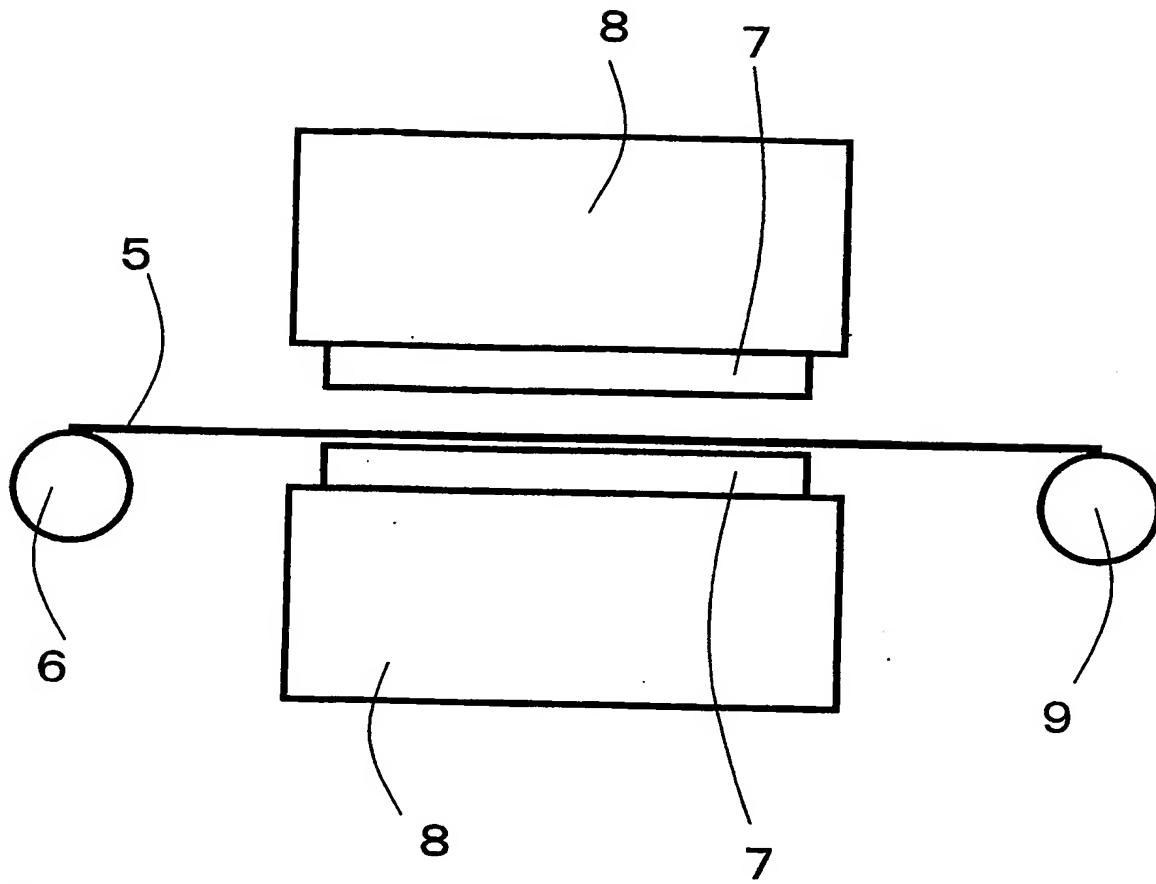
- 1 6 : 無端コンベヤベルト
- 1 7 : 炭化处理用加熱炉
- 1 8 : 炭素繊維シート
- 1 9 : 搬送ロール
- 2 0 : 巻取り機

【書類名】 図面

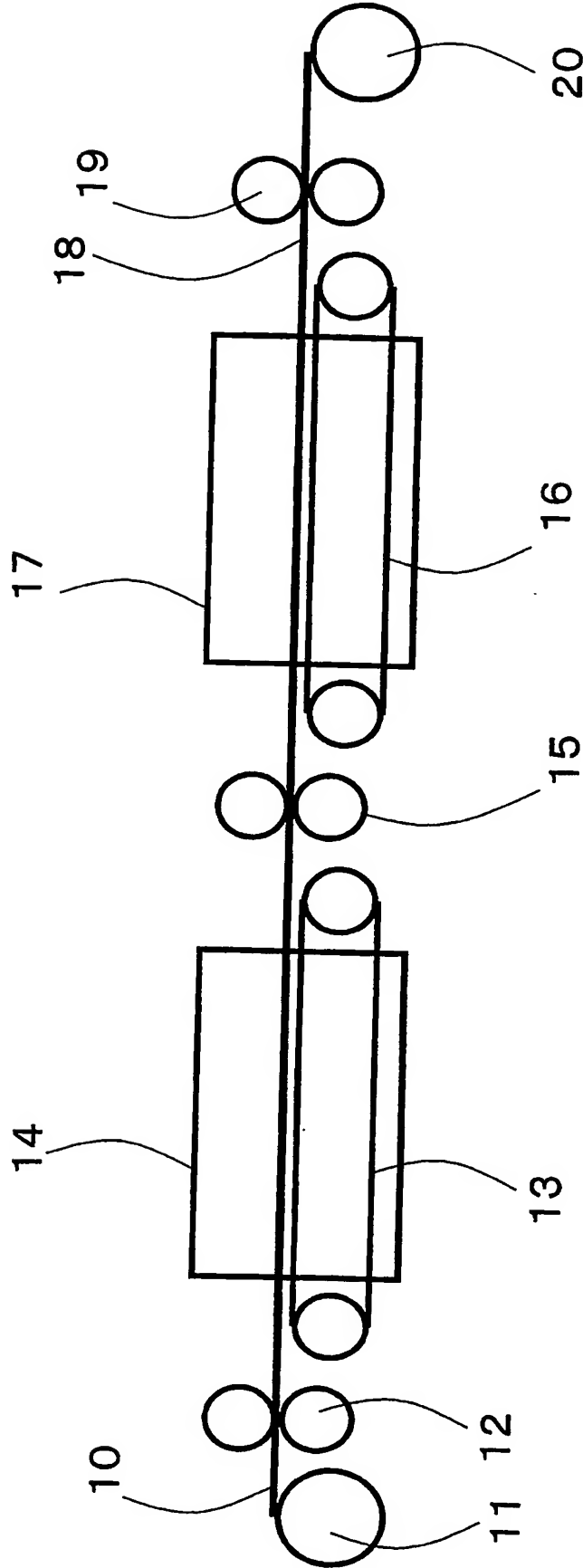
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 圧縮特性の悪化や気体透過抵抗の低下を抑制できる緻密な炭素繊維シートを連続的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 前駆体繊維シートを加熱炉中を連続的に搬送しながら焼成して、厚さが0.1～0.25mm、かさ密度が0.3～0.7g/cm³の炭素繊維シートを製造する方法において、焼成前の前駆体繊維シートを、間欠的に搬送しながら互いに平行な熱板で連続加熱加圧する。

【選択図】 図2

特願 2003-084644

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日

2002年10月25日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏名

東レ株式会社